

DERWENT-ACC-NO: 1994-079953

DERWENT-WEEK: 199410

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Hydrogenation of acetophenone and
styrene(s) into ethylbenzene and sec-butyl benzene -
using catalyst contg. copper chromite

PATENT-ASSIGNEE: SUMITOMO CHEM CO LTD[SUMO]

PRIORITY-DATA: 1992JP-0188042 (July 15, 1992)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PAGES	PUB-DATE	
LANGUAGE		MAIN-IPC	
JP 06032747 A		February 8, 1994	N/A
005	C07C 015/02		

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
APPL-DATE		
JP 06032747A	N/A	
1992JP-0188042	July 15, 1992	

INT-CL (IPC): B01J023/86, C07B061/00 , C07C001/207 ,
C07C005/03 ,
C07C015/02 , C07C015/073 , C07C027/00 , C07C045/53 ,
C07C049/10

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 06032747A

BASIC-ABSTRACT:

Hydrogenation comprises hydrogenating, in the presence of
catalyst contg.
copper and chromium, mixed. liq. contg. acetophenone and
styrenes formed
secondarily in the process obtaining phenol and methyl
ethyl ketone by
acidolysis of sec-butylbenzene hydroperoxide, oxidn. prod.
of sec-butylbenzene,

to convert acetophenone and styrenes into ethylbenzene and sec-butylbenzene, respectively.

Mixed liq. pref. contg. acetophenone and styrenes is that contg., besides acetophenone and styrenes, 0.01-1 wt.% of phenol and/or 0.01-1 wt.% of methyl ethyl ketone.

ADVANTAGE - Acetophenone and styrenes (alpha-ethylstyrene and alpha, beta-dimethylstyrene), by prods. formed in the process producing phenol and methyl ethyl ketone from sec-butylbenzene through two steps, oxidn. and acidolysis, can be converted in high rates to ethylbenzene and sec-butylbenzene, respectively, with little loss of coexisting useful phenol and methyl ethyl ketone and effectively utilised.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: HYDROGENATION ACETOPHENONE STYRENE
ETHYLBENZENE SEC BUTYL BENZENE
CATALYST CONTAIN COPPER CHROMITE

DERWENT-CLASS: A41 E14 E17 J04

CPI-CODES: A01-E13; E10-J02B3; E10-J02C3; J04-E01; N02-D;
N03-D01;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 *03*

Fragmentation Code

A424 A429 A940 C108 C730 M411 M730 M903 Q421

Chemical Indexing M3 *01*

Fragmentation Code

M720 M903 M904 N243 N309 N321 N441 Q110

Specific Compounds

00707P

Registry Numbers

0707P

Chemical Indexing M3 *02*

Fragmentation Code

M513 M720 M903 M904 N309 N321 N441 N513 Q110
Specific Compounds
01112P
Registry Numbers
1112P

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 0675S; 0707P ; 0708S ;
1112P ; 1532S ; 1549S
; 1933S

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0091 0094 0097 0133 0136 0166 0169 0193 0227
0229 1356 2065 2189
2193 2203 2207 2401
Multipunch Codes: 017 02- 03- 07& 07- 08& 08- 15& 18& 18-
19& 19- 20& 213 214
215 247 250 263 343 360 421 426 724

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1994-036539

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-32747

(43)公開日 平成6年(1994)2月8日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 7 C 15/02		9280-4H		
B 0 1 J 23/86				
C 0 7 C 1/207				
5/03				
15/073		9280-4H		

審査請求 未請求 請求項の数2(全 5 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-188042

(22)出願日 平成4年(1992)7月15日

(71)出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72)発明者 中山 敏男

千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内

(72)発明者 碓氷 昌宏

千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内

(72)発明者 石野 勝

千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 久保山 隆 (外1名)

(54)【発明の名称】 水素化方法

(57)【要約】

【構成】 sec-ブチルベンゼンを酸化して得られる sec-ブチルベンゼンハイドロパーオキシサイドを酸分解してフェノールとメチルエチルケトンを得るプロセスにおいて副生するアセトフェノン及びスチレン類を含有する混合液を、銅及びクロムを含有する触媒の存在下に水素化して、アセトフェノン及びスチレン類をそれぞれエチルベンゼン及びsec-ブチルベンゼンに変換する。

【効果】 アセトフェノン及びスチレン類の転化率が高く、かつ目的のエチルベンゼン及びsec-ブチルベンゼンへの選択率が高く、しかも共存する有用成分であるフェノール及びメチルエチルケトンの損失が少ない。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 sec-ブチルベンゼンを酸化して得られるsec-ブチルベンゼンハイドロパーオキシドを酸分解してフェノールとメチルエチルケトンを得るプロセスにおいて副生するアセトフェノン及びスチレン類を含有する混合液を、銅及びクロムを含有する触媒の存在下に水素化して、アセトフェノン及びスチレン類をそれぞれエチルベンゼン及びsec-ブチルベンゼンに変換する水素化方法。

【請求項2】 アセトフェノン及びスチレン類を含有する混合液が、アセトフェノン及びスチレン類の他、フェノール0.01~1重量%及び/又はメチルエチルケトン0.01~1重量%を含有するものである請求項1記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、sec-ブチルベンゼンを酸化して得られるsec-ブチルベンゼンハイドロパーオキシドを酸分解してフェノールとメチルエチルケトンを得るプロセスにおいて副生するアセトフェノン及びスチレン類を含有する混合液を水素化することにより、アセトフェノン及びスチレン類をそれぞれエチルベンゼン及びsec-ブチルベンゼンに変換する水素化方法に関するものである。得られるエチルベンゼンはスチレン製造用の原料として、またsec-ブチルベンゼンはフェノール製造用の原料として有用な化合物である。

【0002】

【従来の技術】sec-ブチルベンゼンを酸化してsec-ブチルベンゼンハイドロパーオキシドとし、次に該sec-ブチルベンゼンハイドロパーオキシドを酸分解してフェノールとメチルエチルケトンを得る方法は公知である。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】ところが、上記の方法においては、アセトフェノン及びスチレン類を含有する混合液が副生し、該副生液をいかに有効利用するかが重要な問題である。すなわち、本発明が解決しようとする課題は、sec-ブチルベンゼンを酸化して得られるsec-ブチルベンゼンハイドロパーオキシドを酸分解してフェノールとメチルエチルケトンを得るプロセスにおいて副生するアセトフェノン及びスチレン類を含有する混合液を水素化することにより、アセトフェノン及びスチレン類をそれぞれエチルベンゼン及びsec-ブチルベンゼンに変換して有効利用する方法であって、アセトフェノン及びスチレン類の転化率が高く、かつ目的のエチルベンゼン及びsec-ブチルベンゼンへの選択率が高く、しかも共存する有用成分であるフェノール及びメチルエチルケトンの損失が少ない水素化方法を提供する点に存する。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意検討の結果、上記の混合液中に含まれるアセトフェノン及びスチレン類を同時に水素化することにより、有用なエチルベンゼン及びsec-ブチルベンゼンに変換すること、及びそのためには銅及びクロムを含有する触媒の存在下に水素化する方法が極めて有効であることを見だし、本発明に到達したものである。

【0005】すなわち、本発明は、sec-ブチルベンゼンを酸化して得られるsec-ブチルベンゼンハイドロパーオキシドを酸分解してフェノールとメチルエチルケトンを得るプロセスにおいて副生するアセトフェノン及びスチレン類を含有する混合液を、銅及びクロムを含有する触媒の存在下に水素化して、アセトフェノン及びスチレン類をそれぞれエチルベンゼン及びsec-ブチルベンゼンに変換する水素化方法に係るものである。

【0006】以下、詳細に説明する。sec-ブチルベンゼンを酸化して得られるsec-ブチルベンゼンハイドロパーオキシドを酸分解してフェノールとメチルエチルケトンを得る方法は、たとえば次の酸化工程、濃縮工程、分解工程及び分離工程により実施される。

【0007】酸化工程とは、sec-ブチルベンゼンを酸化してsec-ブチルベンゼンハイドロパーオキシドを主成分とする酸化反応液を得る工程であり、たとえば液体のsec-ブチルベンゼンを、90~150℃の温度、1~10kg/cm²Gの压力下、酸素含有ガスと接触させることによりsec-ブチルベンゼンハイドロパーオキシドとする。ここで得られる酸化反応液中には、目的のsec-ブチルベンゼンハイドロパーオキシド、未反応のsec-ブチルベンゼンの他、副生物であるアセトフェノン及び2-フェニル-2-ブタノールなどのアルコール類が含まれている。

【0008】濃縮工程とは、酸化反応液を蒸留により濃縮し、塔底部からsec-ブチルベンゼンハイドロパーオキシドを主成分とする塔底液を得、塔頂部からsec-ブチルベンゼンを主成分とする留出液を得る工程である。

【0009】分解工程とは、濃縮工程の塔底液を酸性触媒と接触させることにより、sec-ブチルベンゼンハイドロパーオキシドをフェノールとメチルエチルケトンに分解する工程であり、酸性触媒としては、硫酸、無水硫酸、過塩素酸、リン酸などが用いられる。ここで得られる分解液中には、目的のフェノールとメチルエチルケトンの他、前記のアセトフェノン、及び2-フェニル-2-ブタノールなどのアルコール類の脱水反応により生成したスチレン類が含まれている。ここでスチレン類とは、 α -エチルスチレン及び α 、 β -ジメチルスチレンである。

【0010】分離工程とは、分解工程で得られた分解液を蒸留などの分離操作に付し、フェノール及びメチルエ

チルケトン等を主とする留分、並びにアセトフェノン及びスチレン類等を主とする留分を得る工程である。本発明が水素化の対象とする液は、該アセトフェノン及びスチレン類を含有する留分である。

【0011】本発明の水素化は、銅及びクロムを含有する触媒の存在下に行われる。該触媒としては、いわゆる銅クロマイト系の酸化銅と酸化クロムとからなる複合酸化物が好適に使用できる。また、銅とクロム以外に、アルカリ土類金属、マンガ、亜鉛、ケイ素などの元素の酸化物を含有していてもよい。なお、触媒は、通常、反応に供するに先立ち、水素含有ガス気流下、100～300℃の温度で前還元される。本発明の触媒を用いて水素化を行うことにより、副反応であるベンゼン核の水素化反応が抑制され、好ましくない副生物であるエチルシクロヘキサンなどの生成を低水準に抑制でき、更に好ましくない副生物であるメチルベンジルアルコールのような水素化が不十分な化合物の生成をも低水準に抑制できる。これらの副生物は、目的物であるエチルベンゼン及びsec-ブチルベンゼンとの分離が極めて困難な化合物であるため、該副生物の生成は、原料損失及び目的物の純度低下をもたらすのである。

【0012】本発明の水素化は、気相又は液相で実施でき、回分法又は流通法のいずれで行ってもよい。反応に用いられる水素は純粋なものを使ってもよいが、窒素、メタンなど、反応に不活性なガスで希釈したものであってもよい。

【0013】本発明の水素化に必要な水素の量は、化学量論上は、原料中のアセトフェノンに対し2倍モル、原料中のスチレン類に対し1倍モルが必要とされるが、化学量論量を超える過剰量の水素の使用は、水素化反応速度を早め、目的化合物の収率を高めるので好ましい。しかし、大過剰の水素の使用は、水素コストの点からは不利になる。かかる観点から、連続流通式で反応を行う場合、原料に対する供給水素のモル比としては、原料中のアセトフェノンとスチレン類の合計に対して通常1～10倍モルの範囲が好ましい。反応圧力は高い方が反応速度が速くなり、通常0～100kg/cm² G（ゲージ圧力）、より好ましくは5～50kg/cm² Gである。反応温度は150～350℃が好ましく、更に好ましくは200～300℃の範囲である。流通法で反応する場合の原料供給速度は、液空間速度（触媒1あたり、1時間あたりの原料供給量）で表して、通常、0.1～10h⁻¹の範囲であり、より好ましくは0.5～5h⁻¹である。一方、回分式で反応する場合の触媒の使用量は、原料に対し、通常0.01～100重量%、より好ましくは0.1～20重量%である。回分法の反応時間は特に制限はないが、通常0.1～100時間の範囲である。

【0014】本発明の水素化の原料として用いられるアセトフェノン及びスチレン類を含有する混合液について

は、前記のとおりであるが、本発明においては、アセトン及びスチレン類の他、フェノール及び/又はメチルエチルケトンを含む混合液を用いることもできる。すなわち、分離工程の操作条件によっては、フェノール及び/又はメチルエチルケトンがアセトフェノン及びスチレン類を主とする留分中に混入してくることがあるが、本発明においては、かかる混合液をも有効に処理できるのである。すなわち、該混合液を本発明の方法により水素化した場合、有用成分であるフェノール及びメチルエチルケトンの大部分は変化を受けることなく保持されるので、該フェノール及びメチルエチルケトンは分離して有効利用することができるのである。このことは、本発明の優れた特徴のひとつである。なお、混合液中のフェノール及びメチルエチルケトンの量は、通常フェノール0.01～1重量%及び/又はメチルエチルケトン0.01～1重量%程度である。更に、上記の化合物以外に、飽和又は不飽和の炭化水素類、アルコール類、ケトン類、エーテル類など含有するものも、本発明の水素化用原料として用いることができる。

【0015】なお、本発明で得られた有用成分であるエチルベンゼン、sec-ブチルベンゼン、メチルエチルケトン及びフェノールは、蒸留などの分離手段により、分離・回収できる。

【0016】

【実施例】以下、本発明につき実施例で更に詳しく説明するが、本発明はこれらのみに限定されるものではない。

実施例1

10～32メッシュに砕いた銅クロマイト触媒（CuO 38.0重量%、Cr₂O₃ 36.8重量%、MnO₂ 1.8重量%、SiO₂ 10.0重量%）60mlを充填したステンレス製の管状反応器（内径20mmφ）に、反応原料液及び水素を連続的に流通させ、水素化を実施した。なお、反応原料液としては、sec-ブチルベンゼンの空気酸化、濃縮及び硫酸酸分解を行って得た反応液から大部分のフェノール留分とメチルエチルケトン留分を蒸留で除いた後の残留分を用いた。該反応原料液の組成は、sec-ブチルベンゼン71.09重量%、アセトフェノン21.73重量%、（α、β-ジメチルスチレン+α-エチルスチレン）3.85重量%、メチルエチルケトン0.45重量%、フェノール0.12重量%及びその他2.76重量%であった（原料液Aとする。）。なお、触媒は反応に先立ち、水素/窒素混合ガス気流下、200℃以下で前還元を行った。水素化反応は、原料液中のアセトフェノン、α、β-ジメチルスチレン及びα-エチルスチレンの合計に対する水素のモル比1.8、LHSV 1h⁻¹、反応圧力15kg/cm² G、反応温度220℃とした。定常常態における反応成績を表1に示した。

【0017】実施例2～3

反応圧力又は反応温度を変えた以外は実施例1と同様の反応を行った。結果を表1に示す。

【0018】実施例4

原料液として、sec-ブチルベンゼン69.84重量%、アセトフェノン22.64重量%、(α 、 β -ジメチルスチレン+ α -エチルスチレン)4.99重量%、メチルエチルケトン0.18重量%、フェノール0.81重量%及びその他1.54重量%のもの(原料液Bとする。)を用い、触媒として銅クロマイト(CuO 36.7重量%、Cr₂O₃ 44.8重量%、MnO₂ 3.7重量%)を用い、原料液中のアセトフェノン、 α 、 β -ジメチルスチレン及び α -エチルスチレンの合計に対する水素のモル比を2.0とし、反応温度を240℃としたこと以外は実施例1と同様に行なった。結果を表1に示した。

【0019】実施例5

触媒として銅クロマイト(CuO 39.2重量%、Cr₂O₃ 41.6重量%、MnO₂ 1.7重量%、BaO 1.7重量%)を用いたこと以外は実施例4と同様に行なった。結果を表1に示した。

【0020】比較例1

触媒として安定化ニッケル(約50重量%Ni-ケイソウ土)を用い、LHSVを2h⁻¹とし、反応温度を180℃としたこと以外は実施例1と同様に行なった。結果*

*を表1に示した。

【0021】比較例2

触媒として0.5重量%Pd-Al₂O₃を用い、LHSVを2h⁻¹とし、反応温度を180℃としたこと以外は実施例1と同様に行なった。結果を表1に示した。

【0022】結果から次のことがわかる。本発明によるすべての実施例は、すべての反応成績項目において満足すべき結果を示している。一方、本発明によらない触媒を用いた比較例1及び2は次の点で不満足である。比較例1は、ACP(アセトフェノン)転化率、DSM(α 、 β -ジメチルスチレン+ α -エチルスチレン)転化率、EB(エチルベンゼン)選択率及びPNL(フェノール)回収率がいずれも低く、MBA(メチルベンジルアルコール)選択率、ECH(エチルシクロヘキサン)選択率が高い。すなわち、アセトフェノン、 α 、 β -ジメチルスチレン及び α -エチルスチレンの水素化反応が十分に進行しておらず、目的物であるエチルベンゼンへの選択性が低く、好ましくない副生物であるメチルベンジルアルコール及びエチルシクロヘキサンの生成が多く、製品化合物であるフェノールの損失が大きい。また、比較例2は、ACP転化率には優れるものの、その他の成績には劣っている。

【0023】

【表1】

	実 施 例		比 較 例			
	1	2	3	4	5	1 2
反応条件						
原料液 *1	A	A	A	B	B	A A
触媒 *2	Cu-Cr-1	Cu-Cr-1	Cu-Cr-1	Cu-Cr-2	Cu-Cr-3	Ni-SiO Pd-AlO
H ₂ /(ACP+DSM)						
供給モル比*3	1.8	1.8	1.8	2.0	2.0	1.8 1.8
LHSV h ⁻¹ *4	1	1	1	1	1	2 2
反応圧力kg/cm ² G	15	15	30	15	15	15 15
反応温度℃	220	240	220	240	240	180 180
反応成績						
ACP 転化率% *5	98.0	99.4	98.8	98.6	93.3	87.4 95.7
選択率% *6						
EB	98.0	99.5	97.1	98.8	96.5	82.4 87.8
MBA	2.0	0.5	2.9	1.2	3.5	11.4 9.9
ECH	0	0	0	0	0	6.2 2.3
DSM 転化率% *7	93.3	98.2	95.5	94.4	100	87.1 89.7
回収率% *8						
MEK	>80	>80	>80	>80	>80	>80 >80
PNL	71	40	57	75	94	21 7

【0024】*1 原料液

A: sec-ブチルベンゼン71.09重量%、アセトフェノン21.73重量%、(α 、 β -ジメチルスチレン+ α -エチルスチレン)3.85重量%、メチルエチルケトン0.45重量%、フェノール0.12重量%及びその他2.76重量%

B: sec-ブチルベンゼン69.84重量%、アセトフェノン22.64重量%、(α 、 β -ジメチルスチレン+ α -エチルスチレン)4.99重量%、メチルエチルケトン0.18重量%、フェノール0.81重量%及びその他1.54重量%

7

ン+ α -エチルスチレン) 4.99重量%、メチルエチルケトン0.18重量%、フェノール0.81重量%及びその他1.54重量%

【0025】*2 触媒

Cu-Cr-1: 銅クロマイト触媒 (CuO 38.0重量%、Cr₂O₃ 36.8重量%、MnO₂ 1.8重量%、SiO₂ 10.0重量%)

Cu-Cr-2: 銅クロマイト (CuO 36.7重量%、Cr₂O₃ 44.8重量%、MnO₂ 3.7重量%

Ni-SiO: 安定化ニッケル (約50重量%Ni-ケイソウ土)

Pd-AlO: 0.5重量%Pd-Al₂O₃

*3 ACP、DSM

ACP: アセトフェノン

DSM: α 、 β -ジメチルスチレン+ α -エチルスチレン

*4 LHSV: 空塔速度

*5 ACP転化率=反応したACP/供給したACP×100

【0026】*6 選択率

EB選択率=生成したEB (モル)/反応したACP (モル)×100

MBA選択率=生成したMBA (モル)/反応したACP (モル)×100

8

ECH選択率=生成したECH (モル)/反応したACP (モル)×100

*7 DSM転化率=反応したDSM/供給したDSM×100

*8 回収率

MEK回収率=生成液中のMEK (モル)/原料液中のMEK (モル)×100

PNL回収率=生成液中のPNL (モル)/原料液中のPNL (モル)×100

【0027】

【発明の効果】以上説明したとおり、本発明により、sec-ブチルベンゼンを酸化して得られるsec-ブチルベンゼンハイドロパーオキシドを酸分解してフェノールとメチルエチルケトンを得るプロセスにおいて副生するアセトフェノン及びスチレン類を含有する混合液を水素化することにより、アセトフェノン及びスチレン類をそれぞれエチルベンゼン及びsec-ブチルベンゼンに変換して有効利用する方法であって、アセトフェノン及びスチレン類の転化率が高く、かつ目的のエチルベンゼン及びsec-ブチルベンゼンへの選択率が高く、しかも共存する有用成分であるフェノール及びメチルエチルケトンの損失が少ない水素化方法を提供することができた。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁵

C07C 27/00

45/53

49/10

// C07B 61/00

識別記号

310

片内整理番号

8827-4H

7457-4H

300

FI

技術表示箇所

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the hydrogenation approach of changing an acetophenone and styrene into ethylbenzene and sec-butyl BENZE, respectively, by hydrogenating the mixed liquor containing the acetophenone and styrene which carry out a byproduction in the process which carries out acidolysis of the sec-butylbenzene hydroperoxide oxidized and obtained in sec-butylbenzene, and obtains a phenol and a methyl ethyl ketone. The sec-butylbenzene as a raw material for styrene manufacture in the ethylbenzene obtained is a compound useful as a raw material for phenol manufacture.

[0002]

[Description of the Prior Art] The method of oxidizing, making sec-butylbenzene into sec-butylbenzene hydroperoxide, then carrying out acidolysis of this sec-butylbenzene hydroperoxide, and obtaining a phenol and a methyl ethyl ketone is well-known.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, in the above-mentioned approach, it is an important problem how the mixed liquor containing an acetophenone and styrene uses this byproduction liquid effectively by carrying out a byproduction. Namely, the technical problem which this invention tends to solve By hydrogenating the mixed liquor containing the acetophenone and styrene which carry out a byproduction in the process which carries out acidolysis of the sec-butylbenzene hydroperoxide oxidized and obtained in sec-butylbenzene, and obtains a phenol and a methyl ethyl ketone It is the approach of changing and using an acetophenone and styrene effectively for ethylbenzene and sec-butylbenzene, respectively. The invert ratio of an acetophenone and styrene is high, and the selectivity to target ethylbenzene and sec-butylbenzene is high, and loss of the phenol and methyl ethyl ketone which are the useful component which moreover lives together consists in the point of offering few hydrogenation approaches.

[0004]

[Means for Solving the Problem] That the above-mentioned technical problem should be solved, wholeheartedly, as a result of examination, this invention persons find out changing into useful ethylbenzene and sec-butylbenzene, and that the approach of hydrogenating under existence of the catalyst which contains copper and chromium for that purpose is very effective, and reach this invention by hydrogenating to coincidence the acetophenone and styrene which are contained in the above-mentioned mixed liquor.

[0005] That is, this invention hydrogenates the mixed liquor containing the acetophenone and styrene which carry out a byproduction in the process which carries out acidolysis of the sec-butylbenzene hydroperoxide oxidized and obtained in sec-butylbenzene, and obtains a phenol and a methyl ethyl ketone under existence of the catalyst containing copper and chromium, and relates to the

hydrogenation approach of changing an acetophenone and styrene into ethylbenzene and sec-butylbenzene, respectively.

[0006] Hereafter, it explains to a detail. The method of carrying out acidolysis of the sec-butylbenzene hydroperoxide oxidized and obtained in sec-butylbenzene, and obtaining a phenol and a methyl ethyl ketone is enforced according to a concentration process, a decomposition process, and a separation process an acid chemically-modified [of a degree] degree.

[0007] An acid chemically-modified degree is a process which obtains the oxidation reaction liquid which oxidizes sec-butylbenzene and uses sec-butylbenzene hydroperoxide as a principal component, for example, is the sec-butylbenzene of a liquid. The temperature of 90-150 degrees C, and 1- Let 10kg/cm² be sec-butylbenzene hydroperoxide by making oxygen content gas contact under the pressure of G. In the oxidation reaction liquid obtained here, alcohols, such as an acetophenone which is a by-product besides target sec-butylbenzene hydroperoxide and unreacted sec-butylbenzene, and 2-phenyl-2-butanol, are contained.

[0008] A concentration process is a process which condenses oxidation reaction liquid by distillation, obtains the bottom which uses sec-butylbenzene hydroperoxide as a principal component from the bottom section, and obtains the distillate which uses sec-butylbenzene as a principal component from the overhead section.

[0009] A decomposition process is a process which decomposes sec-butylbenzene hydroperoxide into a phenol and a methyl ethyl ketone by contacting the bottom of a concentration process to an acid catalyst, and a sulfuric acid, a sulfuric anhydride, perchloric acid, a phosphoric acid, etc. are used as an acid catalyst. In the decomposition liquid obtained here, the styrene generated by the dehydration of alcohols, such as the target phenol, the aforementioned acetophenone besides a methyl ethyl ketone, and 2-phenyl-2-butanol, is contained. Styrene is alpha-ethyl styrene and alpha, and beta-dimethyl styrene here.

[0010] A separation process is a process which obtains the fraction which gives the decomposition liquid obtained at the decomposition process to separation actuation of distillation etc., and is mainly concerned with a phenol and a methyl ethyl ketone, and the fraction which is mainly concerned with an acetophenone and styrene in a list. The liquid which this invention makes the object of hydrogenation is a fraction containing this acetophenone and styrene.

[0011] Hydrogenation of this invention is performed to the bottom of existence of the catalyst containing copper and chromium. As this catalyst, the multiple oxide which consists of the so-called copper oxide and the chrome oxide of a copper chromite system can use it suitably. Moreover, the oxide of elements, such as alkaline earth metal, manganese, zinc, and silicon, may be contained in addition to copper and chromium. In addition, a catalyst precedes usually presenting a reaction and prereduction is carried out at the temperature of 100-300 degrees C under a hydrogen content gas air current. By hydrogenating using the catalyst of this invention, the hydrogenation reaction of the benzene nucleus which is side reaction can be controlled, generation of the ethylcyclohexane which is the by-product which is not desirable can be controlled poorly, and generation of a compound with inadequate hydrogenation like the methylbenzyl alcohol which is the by-product which is not still more desirable can also be controlled poorly. Since these by-products are compounds with very difficult separation with the ethylbenzene and sec-butylbenzene which are the specified substance, generation of this by-product brings about raw material loss and the purity fall of the specified substance.

[0012] Hydrogenation of this invention can be carried out by the gaseous phase or the liquid phase, and may be performed by any of a batch process or a flow method. Although the hydrogen used for a reaction may use a pure thing, it may dilute nitrogen, methane, etc. with inactive gas for a reaction.

[0013] Since use of the hydrogen of the excessive amount to which the amount of hydrogen required for hydrogenation of this invention exceeds the amount of stoichiometries although a mol is needed by the stoichiometry top 1 time to the styrene in 2 double mol and a raw material to the acetophenone in a

raw material brings a hydrogenation reaction rate forward and raises the yield of the purpose compound, it is desirable. However, use of the hydrogen of an overlarge becomes disadvantageous from the point of hydrogen cost. When reacting by the continuation circulation formula from this viewpoint, as a mole ratio of supply hydrogen to a raw material, the range of an one to 10 time mol is usually desirable to the acetophenone in a raw material, and the sum total of styrene. the one where reaction pressure is higher -- a rate of reaction -- quick -- becoming -- usually -- 0-100 kg/cm² G (gage pressure) -- 5-50kg/cm² is G more preferably. 150-350 degrees C is desirable still more desirable, and the range of reaction temperature is 200-300 degrees C. It expresses with liquid space velocity (per 1l. of catalysts, the amount l of feeding per hour), and the range of the feeding rate in the case of reacting with a flow method is 0.1-10h⁻¹, and it is usually 0.5-5h⁻¹ more preferably. On the other hand, the amount of the catalyst used in the case of reacting by the batch process is usually 0.1 - 20 % of the weight more preferably 0.01 to 100% of the weight to a raw material. Although especially a limit does not have the reaction time of a batch process, it is usually the range of 0.1 - 100 hours.

[0014] About the mixed liquor containing the acetophenone and styrene which are used as a raw material of hydrogenation of this invention, although it is as aforementioned, in this invention, the mixed liquor containing a phenol besides an acetone and styrene and/or a methyl ethyl ketone can also be used. That is, although a phenol and/or a methyl ethyl ketone may mix an acetophenone and styrene into the fraction with which it is mainly concerned depending on the operating condition of a separation process, in this invention, this mixed liquor can also be processed effectively. That is, when this mixed liquor is hydrogenated by the approach of this invention, since most of phenols which are a useful component, and methyl ethyl ketones are held without receiving change, this phenol and the methyl ethyl ketone can be separated and used effectively. This is one of the descriptions which was excellent in this invention. In addition, the phenol in mixed liquor and the amount of a methyl ethyl ketone are usually 0.01 - 1 % of the weight of phenols, and about 0.01 - 1 % of the weight of methyl ethyl ketones. Furthermore, things to contain, such as hydrocarbons of saturation or partial saturation, alcohols, ketones, and ether, can also be used as a raw material for hydrogenation of this invention in addition to the above-mentioned compound.

[0015] In addition, separation means, such as distillation, can separate and recover the ethylbenzene which is the useful component obtained by this invention, sec-butylbenzene, a methyl ethyl ketone, and a phenol.

[0016]

[Example] Hereafter, although an example explains in more detail per this invention, this inventions are not these things limited to seeing.

To the tubular reactor made from stainless steel (bore 20mmphi) filled up with 60ml (CuO 38.0 % of the weight, Cr₂O₃ 36.8 % of the weight, MnO₂ 1.8 % of the weight, SiO₂ 10.0 % of the weight) of copper chromite catalysts broken in the 110-32 meshes of examples, it hydrogenated by circulating reaction raw material liquid and hydrogen continuously. In addition, residue after removing most of phenol fractions and methyl-ethyl-ketone fractions from the reaction mixture which obtained by performing air oxidation of sec-butylbenzene, concentration, and sulfuric-acid acidolysis as reaction raw material liquid by distillation was used. The presentations of this reaction raw material liquid were 0.45 % of the weight of methyl ethyl ketones, 0.12 % of the weight of phenols, and 2.76 % of the weight of others 71.09 % of the weight of sec-butylbenzenes, 21.73 % of the weight of acetophenones, and 3.85 (alpha and beta-dimethyl styrene +alpha-ethyl styrene)% of the weight (it considers as raw material liquid A.). In addition, the catalyst performed prereduction below 200 degrees C under hydrogen / nitrogen mixed-gas air current in advance of the reaction. A hydrogenation reaction is the mole-ratio 1.8 of hydrogen to the sum total of acetophenone [in raw material liquid.], alpha, and beta-dimethyl styrene, and alpha-ethyl styrene, and LHSV. It considered as G and the reaction temperature of 220 degrees C 1h - 1 and reaction pressure of 15kg/cm². The reaction results in a

stationary ordinary state were shown in Table 1.

[0017] The same reaction as an example 1 was performed except having changed two to example 3 reaction pressure, or reaction temperature. A result is shown in Table 1.

[0018] As example 4 raw-material liquid 69.84 % of the weight of sec-butylbenzenes, 22.64 % of the weight of acetophenones, (alpha and beta-dimethyl styrene +alpha-ethyl styrene) 4.99 % of the weight, 0.18 % of the weight of methyl ethyl ketones, 0.81 % of the weight of phenols, the thing of 1.54 % of the weight of others (it considers as raw material liquid B.) using -- as a catalyst -- a copper chromite (CuO 36.7 % of the weight and Cr 2O3 -- 44.8% of the weight) It carried out like the example 1 except having set the mole ratio of hydrogen to the sum total of acetophenone [in raw material liquid], alpha, and beta-dimethyl styrene, and alpha-ethyl styrene to 2.0, and having made reaction temperature into 240 degrees C using MnO2 3.7 % of the weight. The result was shown in Table 1.

[0019] It carried out like the example 4 except having used the copper chromite (CuO 39.2 % of the weight, Cr2 O3 41.6 % of the weight, MnO2 1.7 % of the weight, BaO 1.7 % of the weight) as example 5 catalyst. The result was shown in Table 1.

[0020] It carried out like the example 1 except having set LHSV to 2h-1 and having made reaction temperature into 180 degrees C, using stabilization nickel (about 50-% of the weight nickel-diatom earth) as example of comparison 1 catalyst. The result was shown in Table 1.

[0021] It is 0.5-% of the weight Pd-aluminum 2O3 as example of comparison 2 catalyst. It carried out like the example 1 except having used, having set LHSV to 2h-1 and having made reaction temperature into 180 degrees C. The result was shown in Table 1.

[0022] A result shows the following thing. All the examples by this invention show the result which should be satisfied in all reaction results items. The examples 1 and 2 of a comparison using the catalyst non-according to this invention on the other hand are dissatisfied the following point. The example 1 of a comparison has each of an ACP (acetophenone) invert ratio, DSM (alpha and beta-dimethyl styrene +alpha-ethyl styrene) invert ratios, EB (ethylbenzene) selectivity, and low PNL (phenol) recovery, and is high. [of MBA (methylbenzyl alcohol) selectivity and ECH (ethylcyclohexane) selectivity] That is, the hydrogenation reaction of acetophenone, alpha, and beta-dimethyl styrene and alpha-ethyl styrene does not fully advance, but the selectivity to the ethylbenzene which is the specified substance is low, and loss of the phenol which is a product compound is [there is much generation of the methylbenzyl alcohol and ethylcyclohexane which are the by-product which is not desirable, and] large. Moreover, although the example 2 of a comparison is excellent in an ACP invert ratio, it is inferior to other results.

[0023]

[Table 1]

----- A fruit ** An example The example of a comparison 1 2 3 4 5 1 Two
 reaction conditions Raw material liquid *1 A A A B B A A Catalyst *2 Cu-Cr-1 Cu-Cr-1 Cu-Cr-1
 Cu-Cr-2 Cu-Cr-3 nickel-SiO Pd-AlO H 2/(ACP+DSM) Supply mole-ratio *3 1.8 1.8 1.8 2.0 2.0 1.8
 1.8 LHSV h-1 *4 1 1 1 1 1 2 2 reaction-pressure kg/cm 2G1515 30 15 15 15 15 Reaction temperature
 ** 220 240 220 240 240 180 180 reaction results ACP Invert ratio %*5 98.099.4 98.8 98.6 93.3 87.4
 95.7 Selectivity % *6 EB 98.0 99.5 97.1 98.8 96.5 82.4 87.8 MBA2.0 0.5 2.9 1.2 3.5 11.4 9.9 ECH 0
 0 0 0 0 6.22.3 DSM invert ratio % *7 93.3 98.2 95.5 94.4 100 87.1 89.7 Recovery % *8 MEK > 80 >
 80 > 80 > 80 > 80 > 80 > 80 PNL 71 40 57 75 94 21 7 ----- [0024] *1 71.09
 % of the weight of raw material liquid A:sec-butylbenzenes, 21.73 % of the weight of acetophenones,
 3.85 (alpha and beta-dimethyl styrene +alpha-ethyl styrene) % of the weight, 0.45 % of the weight of
 methyl ethyl ketones, 0.12 % of the weight of phenols, 69.84 % of the weight of 2.76 % of the weight
 B:sec-butylbenzenes.of.others, 22.64 % of the weight of acetophenones, 4.99.(alpha and beta-dimethyl
 styrene +alpha-ethyl styrene) % of the weight, 0.18 % of the weight of methyl ethyl ketones, 0.81 % of
 the weight of phenols, 1.54 % of the weight of others [0025] *2 Catalyst Cu-Cr -1 : copper chromite

catalyst (CuO 38.0 % of the weight, Cr₂O₃ 36.8 % of the weight, MnO₂ 1.8 % of the weight, SiO₂ 10.0 % of the weight)

Cu-Cr -2: Copper chromite (MnO [CuO 36.7 % of the weight, Cr₂O₃ 44.8 % of the weight, and] 2 3.7 % of the weight nickel-SiO: stabilization nickel (about 50-% of the weight nickel-diatom earth))

Pd-AlO: 0.5-% of the weight Pd-aluminum 2O₃*3 ACP, DSMACP: Acetophenone DSM:alpha, beta-dimethyl styrene +alpha-ethyl styrene *4 LHSV: Superficial velocity *5 ACP invert ratio = ACP which reacted / ACPx100 which were supplied [0026] *6 selectivity EB selectivity = -- generated EB (mol) / ACP(mol) x100MBA selectivity = which reacted -- generated MBA (mol) / ACP(mol) x100ECH selectivity = which reacted -- generated ECH (mol) / ACP(mol) x100*7 which reacted DSM invert ratio = -- DSM which reacted / DSMx100*8 which were supplied recovery MEK recovery = -- MEK(mol) x100PNL recovery [in MEK (mol) / raw material liquid in generation liquid] = -- PNL(mol) x100 in PNL (mol) / raw material liquid in generation liquid [0027]

[Effect of the Invention] sec-butylbenzene is oxidized by this invention as explained above. By hydrogenating the mixed liquor containing the acetophenone and styrene which carry out a byproduction in the process which carries out acidolysis of the sec-butylbenzene hydroperoxide obtained, and obtains a phenol and a methyl ethyl ketone It is the approach of changing and using an acetophenone and styrene effectively for ethylbenzene and sec-butylbenzene, respectively. The hydrogenation approach with little [the invert ratio of an acetophenone and styrene is high, and the selectivity to target ethylbenzene and sec-butylbenzene is high, and] loss of the phenol and methyl ethyl ketone which are the useful component which moreover lives together was able to be offered.

[Translation done.]